

# МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ КРАСИТЕЛЯ НИЛЬСКОГО КРАСНОГО И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АНАЛИТАМИ ДЛЯ ВИРТУАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХЕМОСЕНСОРОВ

Фрейдзон А.Я., Сафонов А.А., Багатурьянц А.А.

Центр Фотохимии РАН, Москва

[sanya@photonics.ru](mailto:sanya@photonics.ru)

*Методом TDDFT с функционалом PBE0 и дисперсионной поправкой*

*Гримме рассчитаны спектры поглощения и испускания красителя Нильского Красного, предлагаемого в качестве индикатора для молекулярных хемосенсоров, а также его межмолекулярных комплексов с различными аналитами. Ряд аналитов включал воду, аммиак, метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, хлороформ и бензол.*

Действие молекулярных оптических хемосенсоров основано либо на комплексообразовании индикаторной молекулы с аналитом, либо на разрушении аналитом индикаторного комплекса. В обоих случаях реакция аналита с индикатором приводит к значительным электростатическим эффектам, приводящим к изменению спектров поглощения или испускания индикатора. Эти эффекты должны быть специфическими, чтобы обеспечить отклик индикатора на определенный аналит. С другой стороны, реакция индикатора с аналитом должна быть обратимой, чтобы обеспечить быструю регенерацию индикатора в отсутствие аналита. Особенно перспективными в этом отношении представляются реакции, основанные на нековалентном взаимодействии, например, ван-дер-Ваальсовы контакты или водородные связи.

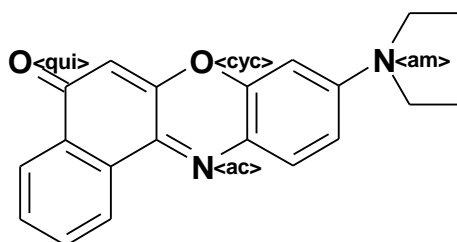
Краситель Нильский Красный известен как сольватофлуорохромный индикатор, т.е. его спектры поглощения и особенно флуоресценции чувствительны к окружению. Это связывают с переносом заряда в возбужденном состоянии красителя. Мы предполагаем, что образование межмолекулярных комплексов должно влиять на степень переноса заряда и на форму поверхности потенциальной энергии в возбужденном состоянии. В результате этого будет меняться энергия поглощения и испускания красителя.

В данной работе методом TDDFT с функционалом PBE0 и дисперсионной поправкой Гримме рассчитаны спектры поглощения и испускания красителя Нильского Красного и его межмолекулярных комплексов с различными аналитами. Ряд аналитов включал воду, аммиак, метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, хлороформ и бензол.

## Взаимодействие Нильского Красного с аналитами в основном состоянии

Для комплексов с различным расположением красителя и аналита рассчитывались энергии связи в основном состоянии. Обнаружено, что спирты образуют наиболее прочные комплексы с красителем, энергия связи воды несколько меньше. Аммиак и органические растворители образуют слабо связанные комплексы.

Наиболее вероятными сайтами связывания (Рис. 1) спиртов, воды и хлороформа являются акридиновый азот N<sub>ac</sub> и карбонильный кислород O<sub>qui</sub>. Прочие молекулы образуют ван-дер-Ваальсовы комплексы с красителем, в которых аналит лежит над плоскостью хромофора (стэкинговые комплексы).



### *Рис.1. Сайты связывания аналитов в Нильском Красном*

Поскольку в воздухе всегда присутствует вода, работающий на воздухе сенсор должен связывать аналиты прочнее, чем воду. Этому требованию удовлетворяют только спирты. Аммиак и органические растворители связываются с Нильским Красным довольно слабо. Среди органических растворителей наиболее прочные комплексы образует ацетон, где дисперсионные и диполь-дипольные взаимодействия дополняют друг друга.

#### **Спектры межмолекулярных комплексов аналит–Нильский Красный**

Спектральные характеристики межмолекулярных комплексов аналит–Нильский Красный рассчитывали методом TD DFT с функционалом PBE0 и базисом TZVP. Энергии связи аналитов с возбужденным красителем рассчитывали методом TD DFT с функционалом PBE0 с дисперсионной поправкой так же, как и для основного состояния.

Первое возбужденное  $\pi^*$  состояние  $S_1$  свободного NR и его комплексов имеет два локальных минимума. Первый (т.н. LE (locally excited) structure – локально возбужденная структура) мало отличается от равновесной геометрии основного состояния  $S_0$ , однако отличается электронным распределением (дипольный момент 11 Дб против  $\sim 8.5$  в  $S_0$ ). Второй минимум (т.н. TICT (twisted intramolecular charge transfer) structure – скрученная структура с внутримолекулярным переносом заряда) отличается тем, что  $N(Et)_2$  группа повернута относительно плоскости хромофора на  $90^\circ$ . Дипольный момент этой структуры 23 Дб.

Обнаружено, что комплексообразование с аналитами незначительно влияет на положение полосы поглощения и полосы флуоресценции из локально-возбужденного состояния. Однако испускание из скрученного состояния с переносом заряда оказалось крайне чувствительным к комплексообразованию. Наиболее отчетливо этот эффект проявляется в комплексах со спиртами и, в меньшей степени, с водой.

Сдвиги полос поглощения и испускания в результате комплексообразования Нильского Красного с водой, метанолом и этанолом практически идентичны, поэтому данный сенсор не способен различить метанол, этанол и воду. Некоторой селективности по отношению к спиртам можно ожидать только за счет немного более прочной связи красителя со спиртами.

За счет большего дипольного момента возбужденного (особенно TICT) состояния диполь-дипольные взаимодействия между возбужденным красителем и аналитом усиливаются. Так, энергия связи возбужденного NR с ацетоном становится сравнимой с энергией связи возбужденного NR с водой и спиртами. Вероятно, возбужденный краситель может реагировать с полярными аналитами, такими как ацетон, если в процессе детектирования сенсор постоянно облучается светом.

Таким образом, показано, что TICT флуоресценция Нильского Красного может служить аналитическим сигналом при определении наличия спиртов в воздухе, но не позволяет различить метанол и этанол.